Ueber Sulfobenzolamid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät zu Rostock

von

Hermann Wilfarth
aus Hamburg.

Hamburg.
Otto Meissner.
1873.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0199

Ueber Sulfobenzolamid.

Das Sulfobenzolamid, von Gerhardt und Chancel (Comptes rendus de l'académie des sciences tome 35, p. 690) im Jahre 1852 entdeckt, wurde von diesen nur oberflächlich untersucht. Durch die schönen Untersuchungen von Gerhardt und Chiozza (Gerhardt, Traité de chimie organique III, p. 74; Annalen d. Chemie und Pharm. Bd. 87, p. 296), welche eine grosse Zahl von complicirten Amiden, durch Substitution eines oder zweier Wasserstoffatome durch Säureradicale, aus dem Sulfobenzolamid darstellten, wurde es dann etwas näher bekannt.

Seitdem sind aber nur wenige Untersuchungen über diesen Körper zur Oeffentlichkeit gelangt und beabsichtigte ich daher noch einige weitere Derivate desselben darzustellen, sowie manche Eigenschaften und Zersetzungen näher zu untersuchen.

Das Sulfobenzolamid zu diesen Versuchen wurde aus dem Sulfobenzolchlorid dargestellt. Um nun zunächst die Sulfobenzolsäure zu erhalten, wurde chemisch reines Benzol (purissimum) mit concentrirter englischer Schwefelsäure in einem Kolben mit aufgesetztem Kühlrohr mehrere Tage unter öfterem Umschütteln bei etwa 90° digerirt.

Um den Process noch etwas zu beschleunigen, wurde noch eine kleine Menge rauchender Schwefelsäure zugesetzt, jedoch nicht soviel, dass sich Sulfobenzid in bemerkbarer Quantität bilden konnte.

Nachdem die obenschwimmende Benzolschicht verschwunden war, wurde die braune Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt (wobei sich kein Sulfobenzid abschied) und mit geschlämmter Kreide neutralisirt. Das Filtrat von dem Calciumsulfat, das sich niedergeschlagen hatte, wurde dann mit einer Lösung gereinigter Pottasche versetzt, worauf sich das

in Lösung befindliche sulfobenzolsaure Calcium mit dem Kaliumcarbonat in sulfobenzolsaures Kalium und Calciumcarbonat umsetzt.

Es wurde nun der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, wobei sich das sulfobenzolsaure Kalium in traubigen Massen ausschied, ohne Krystallformen zu zeigen. Da das Salz nun noch nicht völlig rein war, wurde es mit Alkohol umkrystallisirt. Es löst sich in heissem, circa 80 procentigem Weingeist weit leichter als in kaltem, scheidet sich daher aus dem heissen Filtrat aus und bildet so krystallinisch-körnige Aggregate. Bei sehr vorsichtiger Krystallisation kann man es in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten (aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln). Das so erhaltene Salz enthält noch etwas Wasser, welches es jedoch nach Otto und Ostrop (Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 141, p. 97) bei 140° vollkommen verliert. Es wurde nun dies bei 140° getrocknete Salz analysirt.

1) Bestimmung von C und H:

I. 0,4238 Grm. Kalisalz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt:
1) 0,5576 Grm. CO_2 und 2) 0,1030 Grm. H_2O.

II. 0,4154 Grm. Kalisalz gaben:
1) 0,5517 Grm. CO_2 und 2) 0,1052 Grm. H_2O.

2) Kaliumbestimmung:

III. Das Salz wurde im Platintiegel verbrannt und unter öfterem Zusatz von Salpetersäure verascht. Der Rückstand, dann durch concentrirte Schwefelsäure in Kaliumsulfat übergeführt, wurde geglüht und gewogen.

0,4896 Grm. Salz gaben: 0,2253 Grm. K_2SO_4.

IV. Das Salz wurde im Porcellantiegel verbrannt, dann Quecksilberoxyd zugesetzt und bis zum vollkommenen Weisswerden des Rückstandes geglüht. Mischt man das nicht vorher verbrannte Salz direkt mit dem Quecksilberoxyd, so verpufft es beim Erhitzen; in diesem Falle ging das Veraschen ganz ruhig vor sich. Der Rückstand wurde dann mit Schwefelsäure behandelt, geglüht und gewogen.

0,5235 Grm. Salz gaben: 0,2423 Grm. K_2SO_4.

Der Schwefelgehalt des sulfobenzolsauren Kaliums wurde nicht betsimmt.

Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
K	19,90%	—	—	20,63	20,74
C	36,73%	35,88	36,22	—	—
H	2,52%	2,70	2,81	—	—

Das Salz glaubte ich nun als genügend rein betrachten zu dürfen. —

Aus diesem bei 140° getrockneten Salze wurde nun mittelst Phosphorsuperchlorid das Sulfobenzochlorid dargestellt. (Das Phosphorsuperchlorid wurde von einer chemischen Fabrik als schönes, körniges, fast weisses Präparat bezogen.)

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Sulfobenzolsaures Kalium.}}{C_6H_5.SO_2\}O} + PCl_5 = \underset{\text{Sulfobenzolchlorid.}}{C_6H_5.SO_2\}Cl} + PCl_3O + KCl.$$

Das Kalisalz wurde mit Phosphorsuperchlorid in einer Porcellanschaale zusammengerieben; die Masse erwärmt sich dann von selbst und wird flüssig oder breiartig. Man erhitzt nun noch gelinde um das Phosphoroxychlorid zu entfernen und bringt die Masse in kaltes Wasser, wobei sich die noch zurückgebliebenen Phosphorchloride (PCl_3O, PCl_5, PCl_3) zersetzen, in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure. Das Benzolsulfochlorid, das sich, da es schwerer wie Wasser ist, am Boden ausgeschieden hat, wird nun wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt, dann vom Wasser möglichst getrennt, in Aether gelöst und mit Thierkohle behandelt. Das anfangs dunkelbraune Oel wird so gelblich erhalten; nachdem der Aether verdunstet ist und es über Chlorcalcium getrocknet, ist es fast rein.

Nach Otto (Zeitschrift für Chemie, 1866, p. 106), dessen Verfahren zur Darstellung ich vollkommen einhielt, enthält es dann 19,9% Chlor, statt der berechneten 20,1%.

Dieses Oel konnte ich um so eher als rein genug zur Darstellung von Sulfobenzolamid ansehen, als sich dieses leicht durch Umkrystallisiren mit Alcohol reinigen lässt, während das Sulfobenzolchlorid nur

sehr schwer und mit grossem Verluste (durch Rectification in verdünnter Luft, da es sich beim Sieden bei gewöhnlichem Luftdruck zersetzt) ganz rein erhalten werden kann.

Um nun das Sulfobenzolamid darzustellen, wurde Sulfobenzolchlorid mit (etwas mehr, als dem, der Theorie nach berechneten Gewicht, entspricht) Ammoniumcarbonat in einem Kolben gemischt und gelinde erwärmt. Die Masse wird dann bald fest, indem sich das Benzolsulfochlorid mit dem Ammoniak in Chlorammonium und Sulfobenzolamid umsetzt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NH_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Man wäscht dann die Masse mit Wasser; das Sulfobenzolamid ist darin ziemlich schwerlöslich und man kann es daher so von dem Chlorammonium und dem überschüssig zugesetzten Ammoniumcarbonat trennen. Der Rückstand wurde nun in heissem Weingeist gelöst; beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil wieder aus, da es in der Hitze sehr leicht in Alcohol löslich ist. Das Umkrystallisiren wurde mehrere Male wiederholt und so das Amid in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln erhalten.

Die meisten Lehrbücher (z. B. Kekulé, organische Chemie, III, p. 199; Gerhardt, Traité de chimie organique, tome 3, p. 74) geben an, das Sulfobenzolamid sei unlöslich in Wasser; es ist jedoch höchstens als in kaltem Wasser schwerlöslich zu bezeichnen. In heissem Wasser löst es sich sogar sehr leicht und scheidet dann beim Erkalten sich in grosser Menge in feinen, stark perlmutterglänzenden, zuweilen strahlig gruppirten Blättchen aus. Die Lösung in kaltem Wasser reagirt nur schwach, die heisse concentrirte etwas stärker sauer.

Verbindungen dieses Amids mit Säuren waren keine oder wenigstens keine beständige zu erwarten; manche Amide liefern allerdings solche, z. B. verbindet sich die Glycolamidsäure oder das Glycocoll mit Chlorwasserstoff zu einem auch bei 100° nicht zersetzbaren Körper. Das Benzamid aber, dem das Sulfobenzolamid ganz analog zusammengesetzt ist, indem dieses an Stelle des Carbonyls, CO, das Sulfuryl, SO_2, enthält:

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5.\ CO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5.\ SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Benzamid. Sulfobenzolamid.

und dem es in seinem physikalischen, besonders aber im chemischen Verhalten durchaus ähnlich ist, (wie überhaupt alle Derivate der Sulfobenzolsäure den entsprechenden der Benzoesäure) liefert mit Säuren z. B. Chlorwasserstoffsäure durchaus unbeständige Verbindungen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Beim Sulfobenzolamid ist diese Unbeständigkeit in noch höherem Grade der Fall, wenn man hier überhaupt von Verbindungen reden darf. Es wurde reines Sulfobenzolamid in erwärmter Chlorwasserstoffsäure gelöst; beim Erkalten schieden sich nicht die für das reine Amid charakteristischen Blättchen, sondern federförmige, zuweilen baumartig verzweigte Krystalle aus. Es deutet diese Krystallform jedoch nicht auf eine Chlorwasserstoffverbindung, da sich das Amid in genau derselben Form auch aus einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure, von essigsaurem Kupfer und von essigsaurem Blei ausscheidet.

Die Krystalle wurden dann mit etwas Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und auf Chlor geprüft. Um dieses nachzuweisen, darf man nicht direkt zur Auflösung derselben salpetersaures Silber setzen, da dieses mit dem Sulfobenzolamid eine, dem Chlorsilber sehr ähnliche, in Wasser fast unlösliche Verbindung von der Formel $NC_6\,H_5\,SO_2\,HAg$ niederschlägt. Die Krystalle wurden daher mit reinem Natriumcarbonat gemischt, die Masse mit Wasser befeuchtet, dann eingetrocknet und geschmolzen. Das Befeuchten mit Wasser geschah desshalb, um sicher zu sein, dass kein Chlorwasserstoff beim ersten Erhitzen entweiche. In der Schmelze war nur noch eine kleine Menge Chlor nachweisbar, jedoch war dieselbe zu gering, um sicher bestimmt werden zu können. Die Krystalle wurden nun bei 100 ° C. getrocknet und wie vorhin auf Chlor geprüft; sie enthielten jetzt keine Spur mehr.

Um eine Schwefelsäureverbindung darzustellen, erwärmte ich reines Amid mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten schied sich das Sulfobenzolamid in derselben Form aus, welche ich aus der salzsauren Lösung erhalten hatte. Die Krystalle wurden dann in Wasser umkrystallisirt und mit Fliesspapier abgepresst. In Wasser gelöst trübte

das zugesetzte Chlorbaryum die Flüssigkeit nicht; es war also keine Schwefelsäure gebunden worden.

Die kaustischen Alkalien wirken zersetzend auf das Sulfobenzolamid ein. Kocht man dasselbe mit Natronlauge, so entwickelt sich Ammoniak, das an seinem Geruch, an der Nebelbildung mit Salzsäuredämpfen und an seiner alkalischen Reaction deutlich erkannt wurde; überdies leitete ich das Gas in Alcohol, der mit etwas Salzsäure versetzt war; aus der Lösung setzten sich beim Stehenlassen goldgelbe, mikroskopische Octaëder ab. Es wird diese Zersetzung nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Sulfobenzolamid. Wasser. Sulfobenzolsäure. Ammoniak.

Selbst durch starke Laugen tritt aber nur eine langsame Zersetzung ein; auch ist selbst nach längerem Kochen noch der grösste Theil des Amids unzersetzt. Es gelang mir daher nicht, wahrscheinlich weil sich die Sulfobenzolsäure in zu kleiner Menge gebildet hatte, diese sicher nachzuweisen. Die Bildung desselben folgt aber schon aus der Ammoniakentwicklung; ferner zersetzt sich das Benzamid, dem sich das Sulfobenzolamid in fast allen Reactionen analog verhält, durch Alkalien auch in Ammoniak und Benzoesäure und zwar nach ganz ähnlicher Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Benzamid. Wasser. Benzoesäure. Ammoniak.

Es wäre nicht ganz unmöglich, dass neben Ammoniak noch Anilin, Phenylamin auftrete; es müsste diese Zersetzung dann nach folgender Gleichung verlaufen.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + SO_2.$$

Sulfobenzolamid. Anilin. Schwefligsäureanhydrid.

Ich leitete daher das sich entwickelnde Gas in eine Chlorkalklösung; es trat keine violette Färbung auf, auch hatte sich im Ent-

wicklungskolben kein Natriumsulfit gebildet. Es hatte sich also kein Anilin entwickelt.

Wie schon bemerkt, wird nur ein kleiner Theil des Sulfobenzolamids zersetzt; es bleibt dann der Rest als sehr leicht in Wasser löslicher Körper zurück. Wahrscheinlich ist dies die Natriumverbindung, es gelang mir aber nicht, aus der Lösung Krystalle zu erhalten; Säuren bewirken sofort eine Abscheidung des Sulfobenzolamids, in der Form, wie es aus saurer Lösung krystallisirt. Ebenso wie Natronlauge wirken Kalilauge und, aber in schwächerem Maasse, caustischer Kalk und Kaliumcarbonat.

Um die Kaliumverbindung zu erhalten, wurde Sulfobenzolamid in absolutem Alcohol gelöst und reines Kaliumcarbonat zugesetzt. Darauf wurde eben zum Sieden erhitzt und rasch filtrirt. Es entwickelte sich hierbei eine geringe Menge Ammoniak, das gebildete sulfobenzolsaure Kalium konnte aber nur in so kleiner Menge gebildet sein, dass der Alcohol mehr als hinreichend war, um es auch in der Kälte in Lösung zu erhalten. Aus dem Filtrat schieden sich nun beim Erkalten kleine farblose Blättchen aus. Dieselben waren kalium- und stickstoffhaltig; ich erhielt jedoch eine so kleine Menge, dass ich genau nur den Kaliumgehalt bestimmen konnte. Diese Bestimmung führte ich aus, indem ich die bei 100° getrocknete Substanz im Platintiegel unter Salpetersäurezusatz veraschte, mit Schwefelsäure in Kaliumsulfat überführte und als solches wog.

0,1205 Grm. gaben 0,0556 Grm. K_2SO_4,
entsprechend 0,0249 Grm. K oder 20,66 %.

20,00 % K würden der Formel ($C_6H_5.SO_2.KH$) N entsprechen; der etwas grössere Kaligehalt kann von einer geringen Menge Kaliumcarbonat herrühren. Es besitzt daher wahrscheinlich diese Formel. Aus heissem Alcohol krystallisirt sind es farblose glasglänzende Blättchen, die auch in kaltem Alcohol reichlich und sehr leicht in Wasser löslich sind.

Lindow und R. Otto (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 146, p. 241) erhitzten Sulfobenzolamid und Kalihydrat; sie bekamen erst bei 250—300° eine Ammoniakentwicklung, worauf dann Säuren aus dem Rückstande Schwefligsäureanhydrid entwickelten und Phenol ab-

schieden. Bei 150° erhielten sie nur ein „kalihaltiges Sulfobenzolamid.“

In wässeriger Lösung scheint sich also das Sulfobenzolamid leichter zu zersetzen, da ich schon bei gelindem Erwärmen Ammoniakentwicklung bekam.

Da das sulfobenzolsaure Kalium beim Schmelzen mit Kalihydrat eine Zersetzung eingeht, indem sich Kaliumsulfit und Phenol bildet:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Sulfobenzolsaures Kalium. — Kaliumhydroxyd — Phenol. — Kaliumsulfit.

so mussten Otto und Lindow bei 300° diese Produkte erhalten. In wässeriger Lösung konnte eine solche Zersetzung nicht eintreten, da Sulfobenzolsäure sich beim Kochen mit Alkalien nicht verändert. (Kekulé, organische Chemie III, p. 195.)

In Ammoniak löst sich das Sulfobenzolamid sehr leicht, bildet aber wahrscheinlich gar keine Verbindung; bei 100° bleibt jedenfalls reines Amid zurück. 0,3550 Grm. reines Amid wurden in Ammoniakflüssigkeit gelöst, diese Lösung in einer Platinschaale zur Trockne verdampft und bei 100° getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes betrug dann 0,3530 Grm., es hatte also nicht zu- sondern abgenommen. Der Verlust von 0,002 Grm. ist wohl dadurch entstanden, dass sich mit den Ammoniakdämpfen etwas Amid verflüchtigt hatte.

Es wurde nun noch versucht vom Sulfobenzolamid Derivate darzustellen, in denen die Wasserstoffatome des Amids durch zweiwerthige Metalle ersetzt sind; es sind 2 derartige Verbindungen möglich:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ R'' \end{matrix}\right\} N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H \\ C_6H_5.SO_2. \end{matrix}\right\} N$$

Um das Quecksilberderivat zu erhalten, erhitzte ich Quecksilberoxyd, durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Natronlauge dargestellt (also in der gelben amorphen Modifikation), mit Sulfobenzolamid in wässeriger Lösung. Quecksilberoxyd wird in der Wärme leicht aufgenommen und bildet dann eine weisse, in Wasser, Alcohol und Aether

unlösliche Masse. Um die Verbindung rein darzustellen, muss man daher Sulfobenzolamid im Ueberschuss anwenden, man ist dann nach mehrstündigem Digeriren sicher, dass kein ungebundenes Quecksilberoxyd mehr vorhanden ist, was man auch an der rein weissen Farbe erkennt.

Ich digerirte Quecksilberoxyd mit überschüssigem Amid etwa 10 Stunden bei 70° C. Dann wurde die blendend weisse Masse mit heissem Wasser und darauf mit Weingeist gewaschen, um das Sulfobenzolamid zu entfernen, bis die ablaufende Flüssigkeit, verdampft, keinen Rückstand mehr hinterliess. Die auf dem Filter bleibende Quecksilberverbindung wurde nun bei 100° getrocknet.

Bei dieser Temperatur enthält sie noch Wasser, welches sie erst bei 130° vollkommen verliert, es wird dann das Gewicht constant.

Eine Stunde auf 130° erhitzt verloren 0,4224 Grm. nur noch 0,0001 Grm., nachdem sie 4 Stunden bei dieser Temperatur getrocknet waren.

Eine Zersetzung und Verflüchtigung tritt erst und zwar sehr allmählig bei 190° ein.

Zwei Stunden auf dieser Temperatur erhalten, zeigte sich nur an den Rändern eine gelbliche Färbung, während der grösste Theil noch vollkommen weiss war; ein Schmelzen trat hierbei nicht ein. Während dieser Zeit verloren 0,4223 Grm. an Gewicht 0,01 Grm.

In Wasser suspendirt wird die Quecksilberverbindung leicht und wenn fein gepulvert auch vollkommen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei sich Quecksilbersulfid abscheidet und das Amid, wenn die Wassermenge hinreichend ist, in Lösung übergeht. Es wurde hiervon bei der Analyse Anwendung gemacht.

Durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, wurde das Quecksilbersulfid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, erst mit Wasser und dann mit Weingeist gewaschen, um alles Amid zu entfernen. Der Rückstand wurde, lufttrocken, mit reinem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, um etwa beigemengten Schwefel zu entfernen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Das Filtrat enthält Schwefelwasserstoff und Sulfobenzolamid; vertreibt man denselben durch Kochen und Einleiten von Kohlensäure, so kann man die Lösung eindampfen, bei 100° den Rück-

stand trocknen und wägen. Es giebt diese Bestimmungsmethode, wie ich in folgenden Versuchen zeigen werde, brauchbare Resultate.

Die Lösung des Sulfobenzolamids wurde in einer Platinschaale zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 100° eine halbe Stunde getrocknet.

Sie wog dann:

Platinschaale mit Amid:	25,1642 Grm.
Platinschaale:	24,7970 „
Amid:	0,3672 „

Nach einstündigem Trocknen wog sie mit Amid: 25,1618 Grm., nach einer Stunde: 25,1605 Grm., dann nach einer Stunde: 25,1600 Grm. und nach 3 Stunden: 25,1590 Grm.

Nimmt man an, dass bei dem Gewicht von 25,1600 Grm. alles Wasser vertrieben war, so hatte das Amid in 3 Stunden nur 0,001 Grm. verloren.

Es geht daraus hervor, dass sich bei 100° so wenig Amid verflüchtigt, dass dadurch die Resultate nicht wesentlich ungenau werden.

Die Analyse mit der bei 100° getrockneten Verbindung, wie angegeben, ausgeführt, ergab folgende Resultate:

1) Wasserbestimmung:

I. Die Substanz wurde bei 130° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,4319 Grm. gaben 0,0096 Grm. oder 2,22 % H_2O.

2) Quecksilber- und Amidbestimmung:

II. 0,8200 Grm. gaben 0,5164 Grm. HgS entsprechend 0,4452 Grm. Hg oder 54,29 % Hg.

Das Filtrat gab: 0,3630 Grm. Amid entsprechend: 0,3584 Grm. oder 43,71 % $C_6H_5SO_2N$.

III. 0,6648 Grm. gaben: 0,4185 Grm. HgS entsprechend 0,3608 Hg oder 54,27 % Hg.

Das Filtrat gab: 0,2976 Grm. Amid entsprechend 0,2938 Grm. oder 44,19 % $C_6H_5.SO_2N$.

Resultate:

	I.	II.	III.
H_2O	2,22	—	—
Hg	—	54,29	54,27
$C_6H_5SO_2N$.	—	43,71	44,19
	Summa	98,00	98,46

Auf wasserfreie Substanz berechnet stimmen die Resultate mit der Formel $C_6H_5SO_2NHg$:

	berechnet.	gefunden.	
		II.	III.
$C_6H_5 . SO_2N$	43,66 %	44,70	45,20.
Hg	56,34 %	55,52	55,51.
Summa	100,00	100,22	100,71.

Der Quecksilbergehalt differirt ziemlich bedeutend mit dem nach der Formel berechneten Werth; es ist aber die Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid sehr scharf, da es bei 100° vollkommen unveränderlich und in Wasser ganz unlöslich ist. Dass es sich auch in einer Lösung von Sulfobenzolamid nicht löst, geht daraus hervor, dass das Filtrat beim Abdampfen einen rein weissen Rückstand lässt, während wenn sich eine irgend wägbare Menge gelöst hätte, derselbe eine graue Farbe haben müsste; es ist also in der Quecksilberbestimmung kein Fehler zu suchen. Das Sulfobenzolamid ist etwas zu hoch gefunden; es ergiebt sich hieraus, dass die Quecksilberverbindung etwas Amid mechanisch zurückhält, welches sich nicht auswaschen lässt und erklärt sich daraus der zu niedrig gefundene Quecksilbergehalt.

Die Verbindung hat also die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . SO_2 \\ Hg \end{matrix}\right\} N$$

es ist also ein Sulfobenzolamid in dem die beiden Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Quecksilber ersetzt sind. Demnach muss man es als Quecksilbersulfobenzolamid bezeichnen oder wenn man die Benennungen, welche Kekulé (organische Chemie, III. p. 201) für die vom Sulfobenzolamid sich ableitenden Amide vorschlägt, annehmen will, als Benzolsulfurylmercuramid.

Diese Verbindung bildet ein blendend weisses, lockeres Pulver,

das unlöslich in kaltem und heissem Wasser, in kaltem und heissem, absolutem Alcohol und in Aether ist. In heisser Salpetersäure löst sie sich leicht. Bei 130° verliert sie alles Wasser, und verflüchtigt sich bei dieser Temperatur noch nicht. Bei 190° tritt, ohne Schmelzen, eine langsame Zersetzung und Verflüchtigung ein.

Weitere Derivate durch Metalle wurden nicht dargestellt; ich will nur erwähnen, dass Sulfobenzolamid mit Bleiessig (durch Digeriren von 36 Grm. Bleizucker und 12 Grm. Bleiglätte und Wasser dargestellt) erwärmt, sich nicht mit dem Blei verbindet. Das beim Abkühlen auskrystallisirende Amid enthält nur noch kleine Mengen von Blei. Ebenso giebt das Amid, mit essigsaurem Kupfer erwärmt, Krystalle, die kein Kupfer enthalten.

Schliesslich will ich noch über Versuche Mittheilung machen, die ich anstellte, um im Sulfobenzolamid ein Atom Wasserstoff durch den Glycolsäurerest $C_2H_2O.HO$ zu ersetzen; es würde so das Sulfobenzolglycolamid entstehen, welches sich ebenso bilden müsste wie die Hippursäure aus den Benzamid;

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO, \\ C_2H_2O.HO \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Benzamid. Monochloressigsäure. Hippursäure.

Jazukowitsch (Zeitschrift für Chemie 1867 p. 466) erhielt Hippursäure, indem er Benzamid mit Chloressigsäure auf 150—160° im zugeschmolzenen Rohr erhitzte.

Von dem Sulfobenzolamid war eine ähnliche Reaction zu erwarten. Nach Gerhardt und Chiozza setzt sich die Silberverbindung des Sulfobenzolamids besonders leicht mit dem Chlorid eines Säureradicals um; es war daher, da man die Chloressigsäure als Chlorid des Radicals $C_2OH_2.OH$ auffassen kann, am wahrscheinlichsten, dass die Silberverbindung, $C_6H_5SO_2AgHN$, leicht Resultate geben würde.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_2O.OH \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_2H_2O.OH \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Sulfobenzolamidsilber. Chloressigsäure. Sulfobenzolglycolamid.

Die Silberverbindung wurde nun dargestellt, indem Sulfobenzolamid in alkoholischer und ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat versetzt

wurde. Es scheidet sich sogleich ein körniger Niederschlag dieser Silberverbindung ab und Ammoniumnitrat geht in Lösung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} NO_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O.$$

Sulfobenzolamid. Silbernitrat. Silber-Sulfobenzolamid. Ammonium-nitrat.

Das Silbersulfobenzolamid wurde, da es in Wasser schwerlöslich ist, durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt und dann in mässiger Wärme (bei etwa 70° C) getrocknet. Da die Fällung in etwas concentrirter Lösung vorgenommen wurde, hatte sich etwas freies Amid mit niedergeschlagen, was aber für meine Zwecke nicht schädlich sein konnte.

Ich mischte nun:

I. 10 Grm. Silberverbindung mit 10 Grm. Chloressigsäure.
II. 20 „ „ „ 20 „ „
III. 40 „ „ „ 40 „ „
IV. 2 „ „ „ 2 „ „

I und II wurden auf 130°, III auf 140° in einem Kolben mit aufrechtstehendem Kühler im Paraffinbade erhitzt, IV in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°.

In allen 4 Fällen wurde dasselbe Resultat erhalten.

Die Schmelzen zog ich mit Aether aus, behandelte den Rückstand mit Alcohol und Wasser nach einander, an welche er nichts abgab und prüfte ihn auf Chlor. Nach der oben gegebenen Gleichung müsste er, wenn die beabsichtigte Reaction stattgefunden hat, Chlorsilber enthalten.

Er wurde daher mit reinem Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelzen mit Wasser ausgelaugt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Es wurde so ein geringer Chlorgehalt constatirt.

Die ätherische Lösung wurde nun verdampft und der Rückstand mit Wasser übergossen. Es blieb dann ein Körper mit allen Eigenschaften des Sulfobenzolamids, das, wie schon gesagt, der Silberverbindung beigemischt war, zurück. Derselbe wurde in Wasser gelöst (durch Hülfe von Wärme), es schieden sich beim Erkalten die charakte-

ristischen Blättchen des Sulfobenzolamids aus; mit Alkalien entwickelte derselbe Ammoniak und mit Quecksilberoxyd gab er dieselbe Verbindung, die ich oben beschrieben habe.

Der in Wasser lösliche Theil war grösstentheils Monochloressigsäure; durch längeres Erhitzen auf 100° wurde sie vollkommen verflüchtigt und es blieb ein geringer Rückstand, der sich leicht in Wasser löste und stark braun gefärbt war. Er war jedoch selbst bei den Versuchen II und III in so geringer Menge vorhanden, dass er nicht gereinigt und analysirt werden konnte. Aus der Bildung von Chlorsilber folgt, dass sich wenigstens in kleiner Menge das Sulfobenzolamid mit der Chloressigsäure umgesetzt hat, es ist also vielleicht der gesuchte Körper gebildet worden. Ich bin nun noch mit Versuchen beschäftigt, Sulfobenzolamid bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung auf Chloressigsäure längere Zeit hindurch wirken zu lassen, auch werde ich die vorstehenden Versuche wiederholen und die Produkte noch einmal und ausführlicher untersuchen.

Am Schlusse meiner Abhandlung gereicht es mir noch zur besonderen Freude, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrath, Prof. Dr. R. Fresenius, meinen tiefgefühlten Dank zu sagen für seine Bereitwilligkeit, mit der er mir jederzeit zur Seite stand und mich besonders dadurch in meiner Arbeit unterstützte, dass er mir nicht allein zu seiner, sondern auch zu fremden Bibliotheken Zutritt verschaffte und ich so in den Stand gesetzt wurde, immer die Originalarbeiten benutzen zu können.

Chemisches Laboratorium zu Wiesbaden 1873.

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.